

Japanese Patent Application Laid-Open No. 5367/1971
(JP-46-5367A)

What is claimed:

- 5 A method for purifying an impure carboxylic acid flow containing a halide, which comprises introducing an impure carboxylic acid flow containing a halide into an intermediate part of a first distillation column having 30 to 90 column plates,
- 10 removing the resulting product flow from the upper part of the first column, introducing the product flow into an intermediate part of a second distillation column having 5 to 40 column plates,
- 15 then recovering the resulting carboxylic acid flow substantially free from the halide from the bottom of the second column, and removing an overhead fraction containing the halide from the second column.

優先権主張
1970年4月13日
31/179
アメリカ合衆国

特許願

昭和46年4月22日

特許庁長官 佐々木 学殿

1.発明の名称
カルボン酸流の精製法

2.発明者
住所 アメリカ合衆国テキサス州テキサスシティー・トエン
ティファーストアベニュー・ノースノード
氏名 ロイ・トーマス・エビー (外名)

3.特許出願人
住所 アメリカ合衆国ミズーリ州(63166)セントルイス
ノースリンドバーグブルバード800番
名称 モンサント・カンパニー
代表者 フランシス・イー・リース

国籍 アメリカ合衆国

4.代理人
住所 東京都千代田区麹町3丁112番地(相互第一ビル)
電話 (261) 2022
氏名 (6256) 山下 (白印) 1名

16 025755

審査(5)

②特願昭46-24755 ⑪特開昭46-5367
⑬公開昭46.1129

審査請求 無

⑯日本国特許庁

⑬公開特許公報

府内整理番号

6374 43
6374 43
6943 41



⑯日本分類

16 B61
16 B601
13(B23)

明細書

1.発明の名称 カルボン酸流の精製法

2.特許請求の範囲

ハロゲン化物質を含有する不純カルボン酸流を、30～40個の網板を有する第1の蒸留カラムの中間部に導入し、生成物流をこの第1のカラムの上部から除去し、そしてこの生成物流を、5～60個の網板を有する第2の蒸留カラムの中間部に導入し、ついで実質的に上記ハロゲン化物質を含まないカルボン酸生成物流をこの第2のカラムの下部から回収し、そしてハロゲン化物質を含有する寄留部分をこの第2のカラムから除去することを特徴とする、ハロゲン化物質を含有する不純カルボン酸流の精製法。

3.発明の詳細な説明

本発明はカルボン酸流の精製に関する。さらに詳しく云えば、本発明はハロゲン成分を含有する触媒系により生成され、残留ハロゲン成分を不純物として含有するカルボン酸流の精製に関する。

最近、①第Ⅵ族の金属性元素たとえばルテニウム、ロジウム、オスミウム、イリジウム、白金、パラジウム、コバルト、ニッケルなどを含有する成分および②ハロゲン成分主に臭素あるいはヨウ素を含有する成分を含む触媒系の存在下でアルコール類と一溴化炭素とを反応させてカルボン酸およびオレフィン類を製造するいくつかの方法が提案されている。さらに一般的には、この触媒系におけるハロゲン成分はアルキルハライド、たとえばヨウ化メチルあるいはハロゲン化水素たとえばヨウ化水素、あるいは過酸ハロゲンそれ自体すなわちヨウ素として存在する。

上記方法により製造されるカルボン酸およびオレフィンは、一般に比較的高純度であるが、本発明者はこれらが過量のハロゲン不純物を含有していることを見出した。上記方法により製造される生成物を使用する場合、この生成物が実質的にこれらのハロゲン不純物を全く含有しないことを必要とすることがある。たとえば上記方法により製造されるカルボン酸は過酸

特開 昭46-5367 (4)

のハロゲン不純物の存在に対しても触媒系が非常に敏感であるようなある種の方法における反応器として時時使用される。

本発明の精製工程では2~10個の炭素原子を有し、そして不純物としてある種のハロゲン化物質を有するカルボン酸を蒸留帯域に導入する。第1蒸留帯域の上半部、そして好ましくは上方からの流れはこの第1蒸留帯域から回収されそして第2蒸留帯域に導入される。この第2蒸留帯域内にある比較的低い沸点成分からなる第2蒸留帯域からの上流は回収され、そして排出されるかあるいは第1蒸留帯域からの精製カラムの上流に再循環され、その間に実質的に何らハロゲン成分を含まぬ生成物の流れが、第2蒸留帯域の下半部、好ましくはその底部近くから回収される。

次に本発明の精製工程を第1図を参考にして説明する。精製すべき流れをカラム11にライン10を通つて、好ましくはカラム11の中間部よりも下にある点から導入する。一般的には

-3-

あるいはカラム11の上流のある点に再び戻すこともできる。

カラム16からの生成物の流れをカラム16の下半部から回収し、そしてこれはいくつかの方法で行なうことができる。バルブ21と22を開くと主生成物が、バルブ21を通過するライン23を通つて回収される。ついでバルブ22を通過するライン24を通つて来る少量の放出流は、カラム11の中間点に再循環させる。あるいはまた、バルブ21を開めて全ての生成物の流れをバルブ22を通過するライン24を通つて、カラム16から回収することができる。いずれにせよ、この工程からの正味の廃棄物はカラム11からのライン12を通つて廃棄される。

次に本発明方法の効果を示すために、本発明を実施例により説明するが本発明はこの実施例に限定されるものではない。

実施例

よう案不純物を含有する酢酸流を、約70個

-5-

59

カラム11に対する全原料の23%からなる重い底部廃棄生成物をライン12を通つて回収し、そして廃棄物処理に送る。この重い底部廃棄生成物は一般的には生成物および所要の量よりも高沸点の酸生成物、その他の不揮発性物質などを含有している。塔頂液をライン14を通つてカラム11から除去しそしてコンデンサー14中で凝縮し、この凝縮された流れを、ライン15を通つて第2の蒸留カラム16に送る。図に示されているように、コンデンサー14からの流れの1部はライン17を通つてカラム16に再循環され、塔頂液ができる。ライン15を通つてカラム16に入れる流れをカラム16の中間点よりも上部に導入する。カラム16からの上流をライン18を通つて回収し、コンデンサー18中で凝縮し、そしてこの1部は所要により、ライン19を通つてカラム16の塔頂液に戻され、この上部の1部はライン20を通つて除去される。ライン20を通つて除去される上部物質は集めて廃棄することもできるし

-4-

の網板を有する第1の蒸留カラムに導入して。この酢酸の流れを第1蒸留帯域の上部20番目の網板に供給し、そしてこの流れは1.74ppbのイオン化性ヨウ化物、6.8ppbのヨウ化メチルおよび9.8ppbのプロピオニ酸を含有していた。この第1の蒸留カラムは、底部温度を116°C、塔頂温度を113°C、そして大気圧力で操作した。4.8ppbのイオン化性ヨウ化物、54ppbのヨウ化メチルおよび4.4ppbのプロピオニ酸を含有した第2蒸留帯域からの上流を水冷コンデンサー中で凝縮し、そしてこれを約20個の網板を有する第2の蒸留カラムの丁度上部15番目の網板の所へ供給した。廃棄生成物は第1蒸留カラムの底部から取り出した。この廃棄生成物はプロピオニ酸ないしその他のより高級の酸およびその他未同定高沸点物質を含有していた。この第2の蒸留カラムはその底部ないし上部の温度および圧力に關して第1カラムと大体同じように操作した。この第2の蒸留カラムに対する全供給物の約5%を、

-6-

特開 昭46-5367 (3)

このような第2のカラムから蒸留された上部濃分として回収した。前述のようにこの流れは、所望により第1蒸留帯域からの上流のある点に再び戻すことができる。この濃留濃分は、21.0 ppmのイオン化性よう化物および71.8 ppmのよう化メチルを含有していることがわかつたが、プロピオン酸は検出されなかつた。生成物流を、第2の蒸留カラムの底部よりも上方で第1棚板よりも下方にある点から回収した。この生成物流を水浴コンデンサー中で冷却し集めた。これを分析したところ、この生成流は3.5 ppmのイオン化性よう化物および4.0 ppmのよう化メチルを含有していることがわかつた。第2の蒸留カラムに対する全供給物の約94重量%をこの生成流として回収した。この第2のカラムに対する全供給物の約1重量%からなる廃棄流をこの第2のカラムの底部から回収して第1の蒸留カラムの中間の点に再循環させた。この廃棄流は酢酸および金属触媒成分ないしその他の不揮発性物質として同定される少量の固体粒子

-7-

を含有していた。

上記実施例から明らかなように、本発明方法はほんの痕跡量のよう化物不純物が残留するカルボン酸流を精製する方法を提供する。第1の蒸留カラムに対する供給物は、單に6.8 ppmのよう化メチルを含有するが、このカラムからの上部は5.4 ppmのよう化メチルを含有することに注目すべきである。このことはこの第1の蒸留カラムに対する供給物中に、使用される分析技術によつては、イオン化性よう化物あるいはよう化メチルとして分析されないが、この第1蒸留帯域での蒸留により、難質成分として上部に運ばれるよう化メチルを生成するよう含有化合物の存在することを示している。したがつてこの方法は、これらのものを一層難質でそして分析できるよう化物たとえばよう化メチルに分解し、ついでこれらを難質留分としてこの帯域から除去することにより、分析できないよう含有化合物を除去するのに効果的である。これらの現象は、全く説明されず全く意外なこと

-8-

である。さらに有利なことには、上記実施例からも知ることができるよう、本発明方法においては単に無視し得る廃棄物をも処理することができる。

上記第1蒸留帯域は分離および精製用に通常使用されているどのような蒸留カラムからでも構成されることができ、また充填型でもあるいはプレート型でもよくあるいは充填-プレート型の組み合せでもよい。一般には、この第1蒸留帯域は4.5～8.0個好ましくは6.0～7.5個の棚板を有するプレート型カラムからなり、特に好ましい実施態様においては、難棚板が用いられるがその他の型の棚板たとえば泡溝型およびパラスト型などを用いてもよい。

第2蒸留帯域は、第1蒸留帯域の場合と同じく、流体の分離および精製用に通常使用されるどのような蒸留カラムからでもなることができる。さらに、これは充填型あるいはプレート型あるいは両方の組み合せであることができる。一般には、第2蒸留帯域は2～3の個、好まし

-9-

くは、5～25個の棚板を有するプレート型カラムからなる。この第2蒸留帯域を構成するカラムでは、泡溝型棚板およびパラスト型棚板を使用するとができるが、難棚板を使用するのが好ましい。

これら2個の蒸留帯域で使用される温度および圧力は、精製される個々の流れによつてかなり変化する。実際には、これらの帯域は約大気圧～7Kg/cm²の圧力で最もしばしば操作されるが、所望により大気圧以下の圧力を使用するとともできるし、また7Kg/cm²以上の加圧を使用することともできる。これらの帯域内の温度は、通常この帯域の圧力で精製されるべき個々の酸の沸点ないしこのようないしの圧力で満足すべき沸とう温度が達せられる温度である。

酢酸を精製するため本発明方法を使用する場合には、これら2個の蒸留帯域は、通常0～2.5Kg/cm²の範囲内の圧力好ましくは0～1.8Kg/cm²の範囲内の圧力で操作される。これらの圧力では、これら2個の帯域の底部温度は、一

-10-

特開 昭46-5367 (4)

般には、使用される圧力でのとの膜の沸点近くから204℃またはこれ以上高い温度範囲にある。しかしながら、好ましくはこれら底部温度は163℃以下に保たれる。同様に、これら蒸留帯域の塔頂温度は使用される圧力における膜の沸点から117℃またはそれ以上の温度範囲にある。これら2個の蒸留帯域の温度および圧力は同じであつてもあるいは異なつていてもよいが、ほとんど大抵はこれら2個の帯域の蒸留帯域温度および圧力は、ほぼ同じである。

この原料流を第1蒸留帯域に導入する個所はこの帯域の終りに至るまでの中间で変えることができるが、通常この原料流はこのカタムの下半部、好ましくは下方の3分の1の所に導入される。第2蒸留帯域に供給される流れば、第1蒸留帯域の上半部のどの部分からでも回収することができるが、これは上流として回収されるのが好ましい。またこの塔頂流は液体であるのが好ましい。

第2蒸留帯域への供給物もまた任意の個所で

-11-

問題になるハロゲン不純物の量を減少させることによつて相殺され得る。この生成流を、この蒸留帯域の底部ではなく底部の近くたとえば、丁度第1蒸留帯域の下付近から取り出すことにより、これらの金属不純物の小さな溜りが、生成し、そこからこれらを簡略的に排出できる。

この第2蒸留帯域からの塔頂部分として除去されるこの帯域に対する全供給物の割合(パーセンテージ)は幾分変化することができる。しかしながら一般には、この第2蒸留帯域から除去される塔頂流はこの帯域に対する全供給物の0.5~2.0重量%好ましくは、1~1.0重量%の範囲にある。これらの範囲特に、一層狭い範囲内にある量を除去すれば、この第1蒸留帯域で生成される製品のハロゲン化不純物が確実に除去される。前述のように、この第2蒸留帯域からの上流は集められて略去されるかあるいは第1蒸留帯域の上流個所に再循環させることができる。

精製された前段生成流として残る第2蒸留帯

導入できるが一般にはこの供給物は、この第2帯域の上半部に導入される。しかしながら、この第2蒸留帯域への供給物はこの帯域の上方3分の1の所に導入するのが好ましい。第2蒸留帯域から回収される生成流はこの生成物の所要精製程度によるが、この帯域の下半部のどの個所からも回収することができる。しかしながらこの生成流は下方の4分の1の所、さらに好ましくはこの帯域の下方の10分の1の所から回収されるのが好ましいということが判つた。最小量のハロゲン化不純物を有する生成物は、第2蒸留帯域からの底部流れを取り出すことに上り得られるとができる。したがつて、このハロゲン含有量に關して最高純度を所望する場合には、底部の流れが取り出される。これには、少量の金属不純物がこの所産生成物と共に底部流れ中に取り出され得るという若干の不利益がある。しかしながら、これは本発明方法からの生成物を使用するその後の工程においてこの金属不純物よりも、もつと不純物としてしばしば

-12-

域に対する全供給物の割合は一般には8.0~9.9重量%、好ましくは9.0~9.5重量%の範囲にある。この生成流が、金属不純物をこの帯域の底部上に集めるためにとの蒸留帯の底部鋼板の下からの側面である場合には、第2蒸留帯域に対する全供給物の1~5重量%からなり、しかも金属不純物を含むする底部流れは、この第2帯域の底部から除去され、そして通常は第1蒸留帯域に再び戻される。

本発明方法により精製され得る流れは、不純物として少くとも1個のハロゲン不純物を含むするカルボン酸からなる。本発明は、この酸が2~10個好ましくは2~6個の炭素原子からなるカルボン酸流に關して最も有用である。一般的に云えば、このカルボン酸流は原液流の貴金属成分とハロゲン成分、通常は真実あるいはよう素を含むする酸素素の存在下におけるアルコールと酸化炭素の反応により生成されるものである。これらの貴金属として、たとえばイリジウム、ロジウム、白金、パラジウム、

-13-

-14-

5.添付書類の目録

明細書 1通
 図面 1通
 上申書(優先権主張宣言) 1通
 委任状及び法人登録証明書並びにその訳文
 優先権主張の為の第1回出願証明書(但し原明
 願書添付)及びその訳文 1件
 願書副本 1通

6.前記以外の発明者及び代理人

(1)発明者

住所 アメリカ合衆国テキサス州テキサスシティ・ノ
 ースフェアヒルサークルノクル8番
 氏名 トマス・クラーク・シングルトン

(2)代理人

住所 東京都千代田区麹町3丁目2番地
 相互第一ビル
 氏名 (7270) 南孝夫

特開 昭46-5367 (6)

優先権証明書
(訳文)

出願番号 第31129号
 出願日 1970年 9月 29日
 出願人 テキサス州テキサスシティ
 ロイ・トマス・エビー
 テキサス州テキサスシティ
 トマス・クラーク・シングルトン

請求人

発明の表題 カルボン酸液の精製

本書により添付書類がアメリカ合衆国
 特許局における上記の原特許出願書類の
 脇本であることを証明する。

特許局長官の権限に於て
 (特許局印) 証明係

アール・オー・スミス (署名)

1971年 9月 24日